









**TITANIUM OXIDE SOL, THIN FILM, AND PROCESSES FOR PRODUCING THESE**

**Patent number:** WO9958451  
**Publication date:** 1999-11-18  
**Inventor:** OHMORI MASAHIRO (JP); NAKAMURA HIDENORI (JP)  
**Applicant:** SHOWA DENKO KK (JP); OHMORI MASAHIRO (JP); NAKAMURA HIDENORI (JP)  
**Classification:**  
- **international:** ***B01J35/00; C01G23/047; C01G23/053; C03C17/25; C09C1/36; B01J21/06; B01J37/02; B01J35/00; C01G23/00; C03C17/25; C09C1/36; B01J21/00; B01J37/00; (IPC1-7): C01G23/053***  
- **european:** ***B01J35/00D; B01J35/00D6; C01G23/047; C01G23/053D; C03C17/25C; C09C1/36D12; Y01N6/00***  
**Application number:** WO1999JP02507 19990514  
**Priority number(s):** JP19980132195 19980514; JP19990109171 19990416; US19980094491P 19980729

**Also published as:**

 EP1083152 (A1)  
 CA2352345 (A1)  
 EP1083152 (B1)

**Cited documents:**

 JP11100526  
 JP7089722  
 JP9278443  
 JP2196029  
 JP61283629  
more >>

**Report a data error here**

**Abstract of WO9958451**

A titanium oxide sol containing chlorine ions and at least one Bronsted base other than chlorine ions, preferably selected among nitrate ions and phosphate ions. The titanium oxide contained in the sol preferably consists mainly of brucite type titanium oxide. This sol is produced by hydrolyzing titanium tetrachloride in the presence of at least one Bronsted acid. A thin titanium oxide film formed from this titanium oxide sol is excellent in photocatalytic activity, transparency, adhesion to substrates, etc.



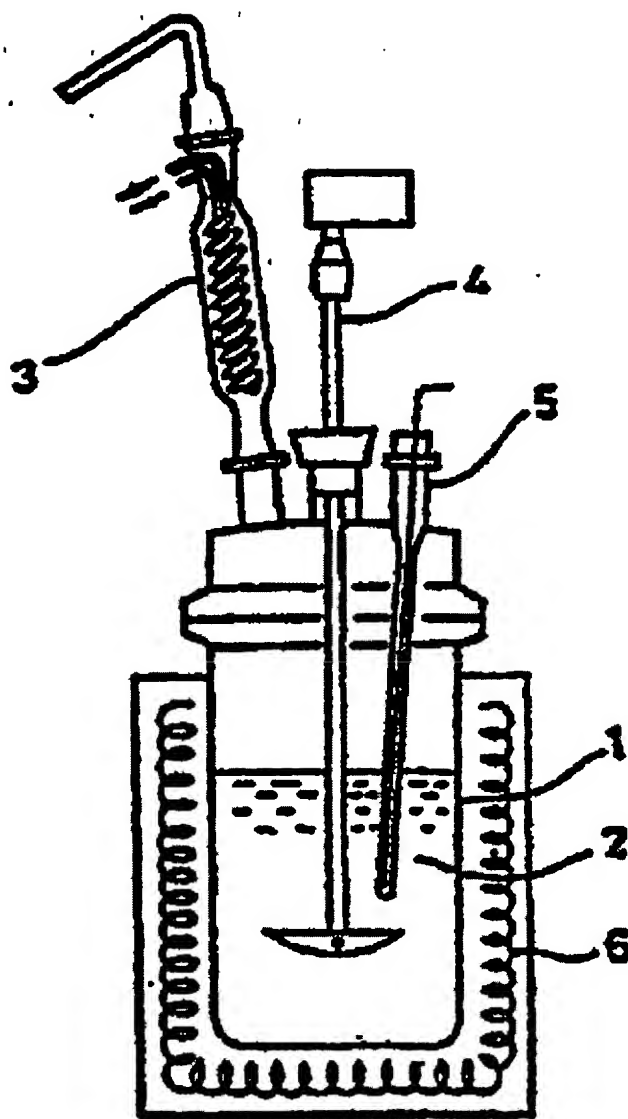


FIG. 1

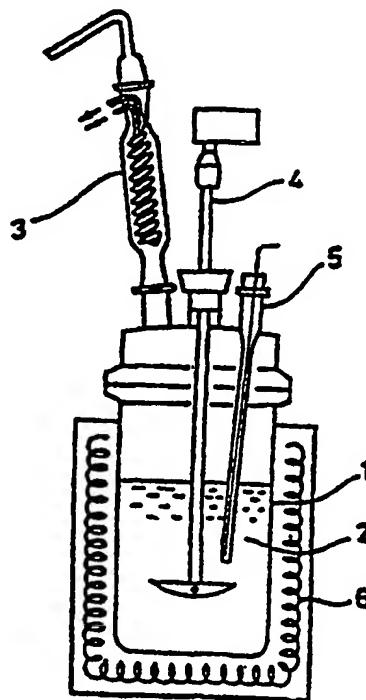
Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide





7)

(51) 国際特許分類6 C01G 23/053	A1	(11) 国際公開番号 WO99/58451  (43) 国際公開日 1999年11月18日(18.11.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02507  (22) 国際出願日 1999年5月14日(14.05.99)  (30) 優先権データ 特願平10/132195      1998年5月14日(14.05.98)      JP 60/094,491      1998年7月29日(29.07.98)      US 特願平11/109171      1999年4月16日(16.04.99)      JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大森将弘(OHMORI, Masahiro)[JP/JP] 中村英則(NAKAMURA, Hidenori)[JP/JP] 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 総合研究所内 Chiba, (JP)		(74) 代理人 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーボート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: TITANIUM OXIDE SOL, THIN FILM, AND PROCESSES FOR PRODUCING THESE  (54)発明の名称 酸化チタンゾル、薄膜およびそれらの製造法  (57) Abstract A titanium oxide sol containing chlorine ions and at least one Brønsted base other than chlorine ions, preferably selected among nitrate ions and phosphate ions. The titanium oxide contained in the sol preferably consists mainly of brucite type titanium oxide. This sol is produced by hydrolyzing titanium tetrachloride in the presence of at least one Brønsted acid. A thin titanium oxide film formed from this titanium oxide sol is excellent in photocatalytic activity, transparency, adhesion to substrates, etc.		



BEST AVAILABLE COPY



(57)要約

塩素イオシと、塩素イオン以外の他のブレンステッド塩基、好ましくは硝酸イオンおよび燐酸イオンの中から選ばれる少くとも一種のブレンステッド塩基を含む酸化チタンゾル。このゾル中の酸化チタンは、好ましくは、主としてブルーカイト型酸化チタンである。このゾルは、少くとも一種のブレンステッド酸の存在下に四塩化チタンを加水分解することにより製造される。この酸化チタンゾルから形成される酸化チタン薄膜は、光触媒作用、透明性、基材との密着性などに優れている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	ML モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MN モンゴル	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MR モーリタニア	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	NZ ニュー・ジーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PL ポーランド	
DK デンマーク	KR 韓国	PT ポルトガル	
		RO ルーマニア	

BEST AVAILABLE COPY



## 明 細 書

## 酸化チタンゾル、薄膜およびそれらの製造法

## 技 術 分 野

本発明は酸化チタンゾル、該ゾルを用いてセラミックス、プラスチックなどの基材表面に形成した酸化チタンの薄膜、および酸化チタンゾルの製造法、並びに該ゾルからの酸化チタン粒子の製造法に関する。

この酸化チタン薄膜は透明性であって、光触媒作用に優れ、また基材との密着性が良好なものである。

## 背 景 技 術

二酸化チタン（以下、「酸化チタン」と称す）にはアナターゼ、ブルーカイト、ルチル型の3つの結晶相の存在が知られている。四塩化チタンと酸素などとの混合燃焼方法によって製造する気相法の場合において、最も低温で生成し安定な酸化チタンがアナターゼ型である。これに熱処理を施し焼成していくと816～1,040℃でブルーカイト型の酸化チタンが得られ、さらにそれを超える温度域ではルチル型構造の酸化チタンが得られる（理化学辞典第3版、P. 514～515）。

また、液相法による酸化チタンの製造については、例えば、舟木 好右衛門らが四塩化チタン水溶液の加水分解により生成する酸化チタンの結晶相について詳細に報告している（工業化学 第59巻、第11号、P. 1295（1956年））。これによると、主として高濃度液中からはルチル型の酸化チタンが生成し、低濃度側からはアナターゼ型の酸化チタンが生成すると結論づけている。そして液相中ではブルーカイト型でしかも微粒子の酸化チタンの生成は不可能であったと述べている。原料が四塩化チタンであるため、得られる酸化チタン中には当然塩素イオ



ンが共存することになる

これらの報告から判るように、今までブルーカイト型の酸化チタンを液相法で安定的に製造することは困難であった。上記したように気相法による酸化チタンを高温で熱処理すればブルーカイト型酸化チタンになるが、この方法においては熱処理するため粒子が成長するので、微細な粒子でブルーカイト型結晶のものを得ることは従来難しかった。

一方、酸化チタンゾルの生成方法に関しては、結晶性或いはアモルファスの酸化チタン粒子を分散媒に分散させるか、分散媒中にチタンアルコキシド、硫酸チタン、四塩化チタンなどの酸化チタンの前駆体を混入させ、中和、加水分解などの方法によりゾルを形成させることが一般的である。

酸化チタンゾルは酸化チタン粉末の製造に用いられたり、あるいはゾルをガラスやプラスチックなどに塗布し、酸化チタンの薄膜をそれらの表面に形成したりするのに用いられている。

酸化チタンは光半導体であり、粒子径が小さくなれば透明性が生じ、かつ光触媒機能が向上することが知られている。酸化チタンの光触媒機能については近年、盛んに研究開発が行われている。この光触媒の利用方法の具体例としては、有害物質の除去による防汚、アンモニアなどの悪臭ガスの脱臭、細菌類の殺菌などがあるが、その利用目的により酸化チタンの形態は、バルク粒子、薄膜、ゾルと様々である。この光触媒機能を利用した酸化チタン製品に透明性を付加しようとする場合はもっぱら薄膜にされる場合が多い。そのために酸化チタンはゾルの形で薄膜生成材料として使用される。

酸化チタンの光触媒能力に関しては、ルチル型よりもアナターゼ型の方が能力が大きいことが認められている。その理由は、両者のエネルギーギャップによるものであり、ルチル型が  $3.02 \text{ eV}$ 、アナターゼ型が  $3.23 \text{ eV}$  と約  $0.2 \text{ eV}$  の差があることによる（セラミックス 31（1996）No. 10、P. 817）。このエネルギー差から高エネ



ルギーギャップをもつアナターゼ型酸化チタンが光半導体として好んで用いられている。しかしながら、ブルーカイト型に関して言えば、今までに単体物質そのものを取り出した例が少なく、そのうえ、光半導体（光触媒）として用いることのできるような高比表面積をもつ微粒子として得ることは、従来は高温での製造のため粒子が焼結してしまい不可能であったため光触媒としての知見は全く得られていない。

薄膜の利用形態として最近照明器具、例えば、蛍光ランプのガラス管やそのカバーに酸化チタンゾルを塗布して薄膜を形成し、光触媒作用により上記ガラス管やカバーに油煙等の有機物が付着した場合、それを分解し、ガラス管やカバーの汚れを防止する方法が提案されている。しかしながら、前記した方法で得られたゾルを用いて薄膜を形成した場合、透明性の高い薄膜とすることが可能であるものは少なく、特にブルーカイト型酸化チタン薄膜を照明器具などの光触媒に用いたものは従来知られていない。

酸化チタン薄膜をガラス、プラスチック、その他の基材に形成して光触媒として利用する場合、その薄膜は触媒活性が高いことが要求される。光触媒作用は粒子表面での反応であるため高活性をもたせるには粒子が高い比表面積をもつ微粒子であることが好ましい。さらに照明器具などに薄膜を形成する場合には薄膜は透明性であることが必要である。透明性をよくするためにも、酸化チタンは触媒活性の場合と同様に微粒子であり、かつ一次粒子が分散していることが望ましい。こうした問題に対しては、従来はもっぱらアナターゼ型の酸化チタンを微細化することで対応していた。

また酸化チタン薄膜を基材に形成する場合、薄膜と基材との密着性をよくし、容易に薄膜が剥離しないようにしなければならない。

従来の四塩化チタンを加水分解する方法では、粒子径が非常に小さい微粒子で、かつ結晶性がよく、薄膜にしたとき透明性がよい酸化チタンゾルをつくることが困難であった。



チタンアルコキシド化合物の加水分解ではゾル中の酸化チタンは非常に小さい微粒子となるなど粉体特性としては優れているが、チタンアルコキシド化合物は四塩化チタンに比べ非常に高価である。

### 発 明 の 開 示

上記のような従来技術に鑑みて、本発明の目的は、酸化チタンゾルを各種の基材に塗布し、基材表面に酸化チタンの薄膜を形成した場合、薄膜が光触媒機能および透明性に優れ、かつ薄膜と基材との密着性が良好となる酸化チタンゾルおよび該ゾルを用いて形成された薄膜、ならびに該ゾルから酸化チタン粒子を製造する方法を提供することにある。

本発明者らは、酸化チタンゾルから形成された酸化チタンの薄膜について種々研究した結果、酸化チタンゾル中に、塩素イオンと、塩素イオン以外の他のブレンステッド塩基、より好ましくは硝酸イオンおよび燐酸イオンのいずれか一方または双方のイオンが共存していると、薄膜の透明性、基材と薄膜との密着性などの特性が改善されること、また、ブルーカイト型酸化チタンを主体とする酸化チタンはアナターゼ型酸化チタンと同等以上の光触媒性能を有することを知見し、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、塩素イオンおよび塩素イオン以外の他のブレンステッド塩基を含む酸化チタンゾルが提供される。ここで言う「ブレンステッド塩基」とは、ブレンステッド酸理論におけるプロトン受容体を意味する。

さらに、本発明によれば、上記の酸化チタンゾルを用いて基材表面に形成した酸化チタン薄膜が提供される。

さらに、本発明によれば、上記の酸化チタンゾルを基板表面に塗布した物品が提供される。

さらに、本発明によれば、ブレンステッド酸から選ばれる少なくとも一種以上の存在下に四塩化チタンを加水分解することを特徴とする、塩



素イオンおよび塩素イオン以外のブレンステッド酸塩基を少なくとも1種以上含む酸化チタンゾルの製造法、とりわけ、ブルーカイト型酸化チタンを含む酸化チタン粒子が分散した酸化チタンゾルの製造法；ならびに、この製造法により製造された酸化チタンゾルから酸化チタン粒子を得ることを特徴とする酸化チタン粒子の製造法が提供される。

さらに、本発明によれば、75～100℃の熱水に四塩化チタンを加え、硝酸イオン、リン酸イオンのいずれか一方または双方の存在下に、75℃～溶液の沸点の温度範囲で四塩化チタンを加水分解することを特徴とする、塩素イオンと、硝酸イオンおよびリン酸イオンのいずれか一方または双方を含みブルーカイト型酸化チタンを主体とする酸化チタン粒子が分散した酸化チタンゾルの製造法；ならびに、この製造法により製造された酸化チタンゾルからブルーカイト型酸化チタンを含む酸化チタン粒子を得ることを特徴とする酸化チタン粒子の製造法が提供される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の酸化チタンゾルの製造に用いられる好適な反応装置の一例を示す概略断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の酸化チタンゾルは、塩素イオンおよび塩素イオン以外の他のブレンステッド塩基から選ばれる少なくとも1種以上を含むものであって、該ゾルから形成した薄膜は光触媒機能に優れるばかりでなく、特に基材との密着性、および透明性にも極めて優れている。

本発明の酸化チタンゾルに含まれるブレンステッド塩基は、好ましくは硝酸イオン、リン酸イオン、ピロリン酸イオン、メタリン酸イオン、ポリリン酸イオン、酢酸イオンおよび有機酸イオンの中から選ばれ、特に望ましいものは、硝酸イオンおよびリン酸イオンの中から選ばれる。これらのブレンステッド塩基は、単独でまたは2種以上組合せて含まれる。有機酸



イオンとしては、メタスルホン酸、エタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、プロパンスルホン酸などが好適である。酸化チタンゾル中に含まれる前記プレステッド塩基の量は、溶液に平衡して存在している量のみならず、系内に存在するイオンの絶対量を意味する。これらのイオンの含有量は好ましくはそれらの合計量として50～10,000ppm、さらに好ましくは100～4,000ppmである。

酸化チタンゾルの分散媒は、通常、水または水と有機溶媒の混合物である。四塩化チタンを加水分解して酸化チタンゾルを得る方法では、反応により塩化水素が生成する。そして得られたゾル中では塩化水素は殆ど塩素イオンと水素イオンに解離している。一般的にはこの塩化水素は加熱下の加水分解反応において多くは系外に逸出される。またゾルに塩化水素が含まれているとゾルから酸化チタン粉末を得たり、あるいは酸化チタン薄膜を得る場合にも種々の障害が発生すると考えられ、従って、加水分解反応でゾル中に塩化水素がある程度以上残留した場合は脱塩素処理してできるだけゾル中に塩化水素は含まれないようにするのが普通であった。しかしながら、従来は、このゾル中の塩素イオンが酸化チタンの薄膜特性に及ぼす影響について考慮されたことはなく、この観点からゾル中の塩素イオンを制御する技術は存在しなかった。

本発明者らは、この塩素イオンがゾル中に含まれているとそのゾルから形成される酸化チタン薄膜は光触媒作用が高く、また基材との密着性に優れることを見出し、その結果、塩素イオンの他にさらに硝酸イオン、リン酸イオンなどの他にプレステッド塩基の少くとも一種が共存していると薄膜の透明性、密着性などが一層好ましいことを見出し、本発明の完成に至ったものである。この理由は定かではないが、共存する硝酸、リン酸などによる酸触媒効果により酸化チタン粒子表面での縮合反応により塗膜の成膜性および基板との密着性が向上するものと考えられる。

酸化チタンゾルにおいて、塩素イオンと、塩素イオン以外の他のプレステッド塩基から選ばれる少なくとも1種以上のイオン（以下、塩素イ



オンおよびその他のブレンステッド塩基を総称して「塩素イオンなど」ということがある)が共存していればよいが、基材に形成した酸化チタン薄膜の基材との密着性を高めるには塩素イオンなどがそれらの合計量として50ppm以上含まれることが好ましい。特に薄膜を焼成した場合に塩素イオンなどが50ppm以上含まれることによりこの密着性がよくなる。反面、ゾル中の塩素イオンなどが多くなり、合計量が10,000ppmを越えると薄膜の透明性が劣る。上記の範囲において特に好ましい範囲は100~4,000ppmである。

塩素イオンに対する塩素イオン以外の他のブレンステッド塩基の割合は特に制限はなく、それらの合計量で塩素イオン1モルに対し0.1~200モルという広い範囲とすることができる。

また、驚くべきことに、前記範囲に塩素イオンおよび塩素イオン以外の他のブレンステッド塩基の量を制御することにより、ブルーカイト型酸化チタンを生成させることができる。理由は定かではない。このブルーカイト型結晶を含む酸化チタンゾルは、ルチル型結晶またはアナターゼ型結晶単独の酸化チタンゾルまたはルチル型結晶とアナターゼ型結晶の双方からなる酸化チタンゾルに比べ、塗膜の透明性、光触媒性に優れている。特に、ブルーカイト型結晶の含有率の割合は特に制限はないが、10~100重量%が好ましく、50~100%含まれていればより顕著に効果が現れる。

上記の塩素イオンなどの作用については定かでないが、酸化チタンゾル中において酸化チタン粒子の粒子間の電氣的な反発が多くなるので、粒子の分散性が良好となることにより透明性と剥離強度などにこのような良好な結果がもたらされたものと推定される。

酸化チタンゾルの酸化チタン粒子は細かい方が酸化チタン薄膜の光触媒作用が高まり、また透明性もよくなる。しかし、あまり細かい酸化チタン粒子を得ることは製造上の困難を伴うので、ゾル中の酸化チタン粒子は一次粒子の平均粒径で0.01~0.1 $\mu$ mの範囲が好ましい。



上記の酸化チタンゾルにおいて、該ゾルから形成された薄膜の光触媒機能および透明性をさらに高めるためには、平均粒径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ で、比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のブルーカイト型酸化チタンを主体とする酸化チタン粒子が水または水と有機溶媒の混合物に分散されてなるゾルが好ましい。

従来はブルーカイト型酸化チタンを得るには、前述したようにアナターゼ型酸化チタンの熱処理による方法しかなく、熱処理により得られたブルーカイト型酸化チタン粒子を薄膜としようとする場合は、粒子径が熱処理による焼結により大きく成長しているので薄膜形成用としては全く使用されなかった。

本発明の酸化チタンゾルにおいて、ゾル中の酸化チタン粒子の濃度が高過ぎると粒子が凝集し、ゾルが不安定になる。また酸化チタン粒子の濃度が低過ぎると、例えば薄膜形成の際ゾルの塗布工程に時間がかかるなどの問題が生じる。これらのことから酸化チタンゾル中の酸化チタン粒子の濃度（含有量）は $0.05 \sim 10$  モル／リットルが好適である。

本発明の酸化チタンゾルは、これを濾過、水洗、乾燥するなどの常法を採ることにより酸化チタン粒子を得ることができる。この粒子の平均粒径は、好ましくは一次粒子として $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ である。ブルーカイト型酸化チタンを主体とする酸化チタンのゾルから得られる粒子は平均粒径が好ましくは $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ で、比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。

また酸化チタンゾルを薄膜形成に用いる場合、薄膜の成膜性を高めるためにゾルに水溶性高分子を少量、例えば $10 \sim 10,000 \text{ ppm}$ 程度添加することもできる。水溶性高分子としてはポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、CMC、澱粉などが好適である。

本発明の酸化チタンゾルを各種の材料、成形体等の基材に塗布し、基材の表面に酸化チタン薄膜を形成することができる。基材としてはセラミックス、ガラス、金属、プラスチック、木材、紙など殆ど制限なく対



象とすることができる。これらの基材は塗装されたものでもよい。基材としてアルミナ、ジルコニアなどからなる触媒担体を用い、これに酸化チタン薄膜の触媒を担持せしめて触媒として使用することもできる。また蛍光灯などの照明器具のガラスやそのプラスチックカバーなどを基材としてこれに酸化チタン薄膜を形成すれば、薄膜は透明であり、かつ光触媒作用を有するので光を遮蔽することなく油煙などの有機物を分解することができ、ガラスやカバーの汚れを防止するのに有効である。また建築用ガラスや壁材に酸化チタン薄膜を形成すれば同様に汚れを防止することが可能になるので、高層ビルなどの窓材や壁材に用いることができ、清掃作業を必要としなくなるためビル管理コスト削減に役立つ。

酸化チタンゾルを基材に塗布するには基材をゾル中に浸漬する方法、基材にゾルをスプレーする方法、ゾルを刷毛で基材に塗布する方法などが採用される。ゾルの塗布量は液状の厚さにして0.01～0.2mmが適当である。塗布後乾燥して水分を除去すれば薄膜が得られ、このままでも触媒などの用途に供することができる。

基材が金属、セラミックス、ガラスなどの耐熱性物質からなる場合は酸化チタン薄膜を形成後焼成することができ、これによって薄膜は一層強く基材に密着し、薄膜の硬度も上昇する。この焼成温度は200℃以上が好ましい。焼成温度の上限には特に制限はなく、基材の耐熱性に応じて定めればよいが、あまり温度を高くしても薄膜の硬度や基材との密着性は増さないので800℃位迄が適当である。また、ブルーカイト型酸化チタンを主体とする場合は、その結晶形を維持するには700℃以下の温度で焼成するのがよい。特に、好ましくは磷酸イオンの存在下で、四塩化チタンを加水分解することによって塩素イオンおよび磷酸イオンを含有させた酸化チタンゾルは、接着剤を添加せずに200℃以上500℃未満という低い焼成温度で、ガラス、ステンレスなどの耐熱性基材の表面への密着性の良い、硬度の高い薄膜の形成が可能になる。

焼成の雰囲気は特に制限されず、大気中でよい。焼成時間は特に制限



はなく、例えば1～60分の範囲で行えばよい。酸化チタン薄膜の厚さは、前記の塗布量の場合0.05～1.0  $\mu\text{m}$ 位である。

また、本発明の酸化チタンゾルから形成される透明薄膜をより強固なものとし、基材に対する接着力を高めるために、適当な接着剤を酸化チタンゾルに添加することもできる。接着剤としては、例えば、アルキルシリケートなどの有機シリカ化合物が好適である。添加量は特に制限されるわけではないが、本発明の酸化チタンゾル中の酸化チタンに対しアルキルシリケートの場合 $\text{SiO}_2$ 換算にして1～50重量%程度でよい。添加量が1重量%未満であると、接着剤の添加効果が低い。また、50重量%を越えると、基材に対する接着強度は非常に強固になるが、酸化チタン粒子が接着剤に完全に被覆されてしまい光触媒能力が弱くなる。接着剤の添加方法としては、接着剤の性質により成膜直前に混入するかあらかじめゾルに混合した状態にするか選択すればよく、どちらでも本発明の効果には何ら問題はない。この接着剤を含む薄膜は焼成しなくてもよいが焼成することもできる。

本発明による酸化チタンゾルを用いて製造される酸化チタン薄膜は結晶性であること、酸化チタン微粒子が非常に微細な粒子であること、不純物を含んでいないこと、さらにこの酸化チタン微粒子が1次粒子に限りなく近く分散していることから光触媒能力および透明性が高く、特に酸化チタンがブルーカイト型酸化チタンを主として（例えば、50%重量以上）含む場合一層触媒能力が高い。

次に、本発明の酸化チタンゾルの製造法について説明する。

本発明の酸化チタンゾルは塩素イオンなどが好ましくは前記の量含まれていればよく、その製法は特に限定されない。例えばチタンのアルコキシド化合物を加水分解し、アルコールを少量含む酸化チタンゾルを得、これに $\text{HCl}$ などを加え、さらに硝酸イオンおよび燐酸イオンなどの少くとも一種を加え塩素イオンなどの濃度を好ましくは前記の範囲とすることも可能である。しかし、加水分解により塩化水素が生成する四塩化



チタンを用いて製造することが好ましい。以下、四塩化チタンを用いた場合の酸化チタンゾルの製造法について説明する。

四塩化チタンの加水分解において生成する塩化水素は反応槽からの逸出を防止し、できるだけゾル中に残留させることが好ましい。発生する塩化水素を逸出させながら四塩化チタンの加水分解を行なうとゾル中の酸化チタンは粒子径が小さくなりやすく、また結晶性もよくない。

加水分解により発生する塩化水素は完全に逸出が防止されていなくても抑制されておればよい。またその方法も抑制できるものであれば特に限定されず、例えば加圧することによっても可能であるが、最も容易にして効果的な方法は、還流冷却器を備えた反応槽を用いて加水分解を行う方法である。この装置の一例を図1に示す。図において、四塩化チタンの水溶液2を充填した反応槽1に還流冷却器3、攪拌機4、温度計5、反応槽を加熱するための装置6が設置されている。加水分解反応によって水と塩化水素の蒸気が発生するが、その大部分は還流冷却器3により凝縮し、反応槽1に戻されるので反応槽1から外に塩化水素が逸出することは殆どない。

加水分解する四塩化チタン水溶液中の四塩化チタンの濃度は低過ぎると生産性が悪く、生成する酸化チタンゾルから薄膜を形成する際に効率が低く、また濃度が高過ぎると反応が激しくなり、得られる酸化チタンの粒子が微細になりやすく、かつ分散性も悪くなるために透明薄膜形成材としては好ましくない。好ましい四塩化チタンの濃度は0.05～10モル／リットルである。この四塩化チタン水溶液を加熱して加水分解すれば水に酸化チタン( $TiO_2$ )の粒子が分散したゾルが得られる。加水分解を還流冷却器をつけて行なえば得られるゾルの酸化チタンの濃度はほぼ0.05～10モル／リットルとなるので、そのまま好ましい酸化チタン濃度のコーティング材として利用できる。また必要により加水分解に得られたゾルに水を加え、またはゾルを濃縮して酸化チタンの濃度を前記の範囲とすることもできる。



加水分解における温度は50℃以上、四塩化チタン水溶液の沸点迄の範囲が好ましい。50℃未満では加水分解反応に長時間を要する。加水分解は上記の温度に昇温し、10分から12時間程度保持して行われる。この保持時間は加水分解の温度が高温である程短くてよい。

好ましくは、四塩化チタン水溶液の加水分解は、75℃～該水溶液の沸点の温度範囲で行われる。この際、四塩化チタンと水との混合溶液を反応槽中で所定の温度に加熱してもよく、また水を反応槽中で予め加熱しておき、これに四塩化チタンを添加し、所定の温度にしてもよい。この加水分解によって、一般的にはブルーカイト型を主成分とし、これにアナターゼ型および／またはルチル型が混合した酸化チタンが得られる。その中でブルーカイト型の酸化チタンの含有率を特に高めるには水を反応槽で予め75～100℃、好ましくは85～95℃に加熱しておき、これに四塩化チタンを添加し、75℃～溶液の沸点の温度範囲、予め加熱する温度が85～95℃の場合は85℃～溶液の沸点の温度範囲で加水分解する方法が適する。その方法によって、生成する全酸化チタンのうちブルーカイト型の酸化チタンを70重量%以上とすることが可能である。ブルーカイト型酸化チタンが主として生成する理由は定かではないが、塩素イオンおよび塩素イオン以外の他のブレンステッド塩基を含む混合物から、加水分解温度を50℃以上四塩化チタン水溶液の沸点迄に調整する事により、生成可能であり、より好ましいブレンステッド酸は、塩酸より沸点の高い硝酸、燐酸である。

加水分解における四塩化チタン水溶液の昇温速度は、早いほうが得られる粒子が細くなるので、好ましくは0.2℃/min以上、さらに好ましくは0.5℃/min以上である。

この方法によってゾル中の酸化チタン粒子は平均粒径が、好ましくは0.01～0.1μmの範囲の結晶性のよいものとなる。

本発明の酸化チタンゾルの製造方法はバッチ式に限らず、反応槽を連続槽にして四塩化チタンと水を連続投入しながら、投入口の反対側で反



応液を取り出し、引き続き脱塩素処理するような連続方式も可能である。

生成したゾルは脱塩素処理または支障ない範囲で水の添加、脱水などにより塩素イオンが10,000ppm未満になるように調製する。

脱塩素処理は一般の公知手段でよく、例えば、電気透析、イオン交換樹脂、電気分解などが採用可能である。塩素イオンが10,000ppm未満にされているゾルに硝酸および燐酸のいずれか一方または双方を加え、それらのイオンの合計量として、好ましくは50~10,000ppmになるように調製する。硝酸および燐酸は四塩化チタンの加水分解時に加えることもできる。

本発明の酸化チタンゾルの分散媒は一般的には水または水と有機溶媒の混合物である。有機溶媒は四塩化チタンの加水分解後のゾルに加えるかまたは四塩化チタンの水溶液に加え、これを加水分解する。分散媒に有機溶媒を含む場合もゾルの酸化チタンのコーティング材としての好ましい濃度は0.05~10モル/リットルである。ゾルの生成後有機溶媒を加える場合、必要によりゾルを濃縮、脱水などして酸化チタン濃度を高め、これに有機溶媒を加えゾル中の酸化チタンの濃度を前記の範囲とすることができる。

有機溶媒は親水性のものが好ましく、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコールなどの一価または多価アルコール、アセトンなどのケトン類、酢酸エチルなどのエステル類、エチルセルソルブなどのセルソルブ類などが挙げられる。これらは単独でも混合物でもよい。有機溶媒はゾルに対し任意の量を混合させることができるが、ゾル中の水100重量部に対し2,000重量部以下が適当である。

本発明の酸化チタンゾルから酸化チタンの薄膜を形成する場合、加水分解反応で生成したゾルをそのまま用いるのが好ましく、このゾルから酸化チタンの粉末を製造し、これを水に分散し、ゾルにして用いることは好ましい方法ではない。酸化チタンの粒子は表面活性が高く、微粒子になればなるほど活性度が上昇するため水への分散は非常に困難になる、



すなわち凝集体となってしまう、これからつくられた薄膜は透明性に劣り、光触媒作用も低下するからである。

以下、実施例について、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

下記の実施例において、酸化チタンの結晶構造の同定、および同定された結晶構造の酸化チタンの含有率は以下のようにして測定した。

酸化チタンの主要な結晶系であるブルーカイト (Brookite) 型、アナターゼ (Anatase) 型、ルチル (Rutile) 型の3種のX線ピーク位置は表1 (JCPDSカード抜粋) に示すように重なっている部分が多い。特にブルーカイト型、アナターゼ型のメインピーク (強度比100) のd値はそれぞれ3.52 (結晶面120) および3.51 (結晶面101) でX線回折におけるCu管球では $2\theta$ が $28.1^\circ$ 付近となる。その角度差は $2\theta$ で $0.1^\circ$ 以下であり、重なるので両者のメインピーク強度比から含有率を求めることはできない。またブルーカイト型はd値が3.47 (結晶面111) にもピークがある。これら三者のピークにおける $2\theta$ は $28.1 \sim 28.5^\circ$ 付近であり、実質的に重なる。

上記のようにブルーカイト型とアナターゼ型のメインピークの強度比は求められないので、ここではアナターゼ型のピークと重ならないブルーカイト型の121面のピークを用い、これと上記三者のピークが重なるピークの強度比 (ブルーカイト型121面のピーク強度) / (三者が重なるピーク強度) を求め、これからブルーカイト型とアナターゼ型の酸化チタンの含有率を求めた。またルチル型酸化チタンについては、そのメインピーク (110面) と上記の三者が重なるピークの強度比 (ルチル型のメインピーク強度) / (三者が重なるピーク強度) から含有率を求めた。実際の測定はX線回折装置 (理学電気 (株) 製、RAD-B ローターフレックス) を用いてX線回折による同定と同時にデータ処理による定量分析を行った。



表 1

## J C P D S カード抜粋 (カード番号)

Brookite (29-1360)			Anatase (21-1272)			Rutile (21-1276)		
d 値	結晶面	強度比	d 値	結晶面	強度比	d 値	結晶面	強度比
3.51	120	100	3.52	101	100	3.25	110	100
2.90	121	90	1.89	200	35	1.69	211	60
3.47	111	80	2.38	004	20	2.49	101	50

下記実施例において、本発明の酸化チタンゾルの特性として、以下の薄膜の物性の評価を行った。

## 薄膜の物性の評価

実施例または比較例において調製されたコーティング液 2 m l を 7 6 × 2 6 m m のソーダライムガラス (基板) に塗布し、垂直に 1 0 分間保持して余分なコーティング液を除去し、コートした。コート後、実施例または比較例に記載の所定温度 (以下、「成膜温度」というが、加熱焼成温度を意味する) で乾燥または焼成して酸化チタン薄膜 (膜厚約 0 . 2 μ m) を得た。この薄膜の透明性、光触媒能、密着性、付着性および鉛筆硬度を測定した。

透明性は、(有) 東京電色技術センター社製のヘイズメーター (J I S K 6 7 1 8 準拠) で測定し、下記 3 段階評価した。

◎ . . . . . ヘイズ率 2 . 0 % 未満

○ . . . . . ヘイズ率 2 . 0 % 以上 5 . 0 % 未満

× . . . . . ヘイズ率 5 % 以上

光触媒能は、赤インク数滴を基板に塗布し、ブラックライト (3 6 5 n m) を紫外線強度 2 . 1 m W / c m<sup>2</sup> で 3 0 分間照射し、赤インクの退色を目視により 3 段階で判断した。

◎ . . . . . 良く退色している

○ . . . . . 退色していない部分がある

× . . . . . 退色していない



基板との密着性は、水拭き試験、アルコール拭き試験によって評価した。水またはアルコールでぬらしたキムワイプ（クレシア社製）でソーダライムガラス基板を10往復してこすった後、次いで乾いたキムワイプで10往復させて拭き取った後の塗膜の状態を目視により下記3段階で評価した。

◎・・・・塗膜にキズがない

○・・・・塗膜にキズがついている部分がある

×・・・・塗膜にはがれがある

付着性試験はJ I S K 5 4 0 0に準拠した碁盤目テープ法で行った。切り傷間隔1mm、ますめ数100で行った。

鉛筆硬度は鉛筆硬度試験法（J I S K 5 4 0 0）によった。

#### 実施例 1

四塩化チタン（純度99.9%）に水を加え、四塩化チタン濃度が0.25モル／リットル（酸化チタン換算2重量%）となるように溶液を調製した。このとき、水溶液の液温が50℃以上に上昇しないように氷冷した。次に、この水溶液1リットルを図1に示す環流冷却器付きの反応槽に装入し、沸点付近（104℃）まで加熱し、60分間保持して加水分解した。得られたゾルを冷却後、反応で生成した残留塩素を電気透析により取り除き、塩素イオン（Clイオン）を1,000ppmとした。電気透析は旭化成工業（株）製電気透析装置G3型を用いゾル液のpHを監視しながら実施した。次に硝酸をNO<sub>3</sub>イオンとして3,000ppmになるように前記ゾルに添加した。

上記のように塩素イオンおよび硝酸イオンを調製した酸化チタンゾルに、成膜用助剤として水溶性高分子であるポリビニルアルコールをゾル液重量に対して1,000ppm添加した。このゾルは1日以上経過しても生成した酸化チタン微粒子の沈降は認められなかった。

ゾル中の粒子を一部取り出し、透過型電子顕微鏡で観察したところ粒子の平均粒径は0.018μmであった。次にその酸化チタンの結晶構



造を X 線回折で調べた。その結果、X 線ピーク強度比（ブルーカイト型 1 2 1 面のピーク強度／三者が重なるピーク強度）は 0.35 で、ルチル型のピークは見られなかった。酸化チタンは、結晶性で、前記のピーク強度比からアナターゼ型が約 40 重量%、ブルーカイト型が約 60 重量%からなっていた。

次に接着剤としてテトラエチルオルソシリケートのエタノール溶液（ $\text{SiO}_2$  換算 0.25 重量%）を準備した。

上記ゾル水溶液とこの接着剤溶液を重量比で 1 : 1 に混合して、酸化チタンゾルのコーティング剤を調製した。コーティング剤の成分組成を表 2 に示す。このコーティング剤の溶液を前記薄膜の評価の手法に従って物性評価した。但し、塗膜の加熱温度を 100℃とした。ここで得られた薄膜の評価結果を表 3 に示す。

#### 実施例 2

実施例 1 と同じ方法により酸化チタンゾルを調製し、さらに薄膜を形成してその物質を評価した。コーティング剤の組成およびその製造方法は、前記実施例 1 と同じとしたが、加熱（焼成）温度は 400℃に変更した。コーティング剤の組成を表 2 に示し、薄膜物質の評価結果を表 3 に示す。



表 2

## コーティング剤成分組成

実施例 および 比較例 番号	水 重量%	エタノール*1 または メタノール*2 重量%	ポリビニル アルコール 重量%	テトラエチル オルソシリケート SiO <sub>2</sub> 換算 重量%	塩素イオン(Cl) ppm (重量)	硝酸イオン(NO <sub>3</sub> ) ppm (重量)	燐酸イオン(P0 <sub>4</sub> ) ppm (重量)	酸化チタン (TiO <sub>2</sub> ) モル/L
実施例 1	49	49*1	0.1	0.125	500	1500	—	0.125
" 2	"	"	"	"	"	"	—	"
" 3	"	"	"	"	1000	—	200	"
" 4	"	"	"	"	"	—	"	"
" 5	"	"	"	"	100	50	—	"
" 6	"	"	"	"	"	"	—	"
" 7	"	"	"	"	2000	—	100	"
" 8	"	"	"	"	"	—	"	"
" 9	"	"	"	"	1000	1000	100	"
" 10	"	"	"	"	"	"	"	"
" 11	"	"	"	"	1500	1000	500	"
" 12	"	"	"	"	"	"	"	"
" 13	98	—	"	—	600	—	200	0.25
" 14	49	49*2	"	—	600	1000	600	0.125
比較例 1	49	49*1	0.1	—	1000	—	—	0.125
" 2	"	"	"	—	"	—	—	"
" 3	"	"	"	0.125	1000	—	—	0.125
" 4	"	"	"	"	"	—	—	"



### 比較例 1 ～ 4

実施例 1 と同様に酸化チタンゾルを調製し、さらに薄膜を形成してその物性を評価した。ただし、硝酸を添加せず、その代わり塩素イオンを表 2 の値とした。比較例 1 と 2 には、テトラエチルオルソシリケート（接着剤）を添加しなかった。コーティング剤成分組成の詳細を表 2 に示し、薄膜物性の評価結果を表 3 に示す。

### 実施例 3 ～ 12

実施例 1 と同様に酸化チタンゾルを調製し、さらに薄膜を形成してその物性を評価した。ただし、燐酸および硝酸イオンの添加量を変化させた。コーティング剤成分組成の詳細を表 2 に示し、薄膜物性の評価結果を表 3 に示す。

なお、酸化チタンの粒径および結晶形は比較例 1、2、および実施例 3 ～ 12 とともに実施例 1、2 と殆ど同じであった。

### 実施例 13

蒸留水 954 ml を図 1 に示す還流冷却器付きの反応槽に装入し、95℃に加温した。これに燐酸を  $\text{PO}_4$  イオンとして 200 ppm となるように添加した。攪拌速度を約 200 rpm に保ちながら、この水溶液に四塩化チタン（Ti 含有量：16.3 重量%、比重 1.59、純度 99.9 重量%）水溶液 46 ml を約 5 ml/min の速度で反応槽に滴下した。この時、反応液の温度が下がらないように注意した。その結果、四塩化チタン濃度が 0.25 mol/リットル（酸化チタン換算 2 重量%）であった。

反応槽中では反応液が滴下直後から、白濁し始めたがそのままの温度で保持を続け、滴下終了後さらに昇温し沸点付近（104℃）まで加熱し、この状態で 60 分間保持して完全に反応を終了した。冷却後、反応で生成した残留塩素を電気透析により取り除き、 $\text{pH} = 1.9$ （塩素イオン 600 ppm、燐酸イオン 200 ppm）とした後、成膜用助剤として水溶性高分子であるポリビニルアルコールを酸化チタン含有量に対



して0.1重量%添加して、酸化チタンゾル ( $\text{TiO}_2$  約0.25 mol/リットル) とした。このゾルは安定であり、30日以上経過しても生成した酸化チタン微粒子の沈降は認められなかった。

前記ゾルの一部を濾過後60℃の真空乾燥器を用いて粉末として取り出し、前記実施例と同様に定量分析した結果、(ブルーカイト型121面のピーク強度) / (三者が重なるピーク強度) 比は0.38、(ルチル型のメインピーク強度) / (三者が重なるピーク強度) 比は0.05であった。これから求めると酸化チタンはブルーカイト型が約70.0重量%、ルチル型が約1.2重量%、アナターゼ型が約28.8重量%の結晶性酸化チタンであった。また、透過型電子顕微鏡でこの微粒子を観察したところ、1次粒子の平均粒径は0.015  $\mu\text{m}$ であった。さらにBET法により測定したこの微粒子の比表面積は140  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

コーティング剤成分組成および薄膜物性の評価結果を表3に示す。

#### 実施例 14

実施例1と同じ加水分解条件にて、四塩化チタンを加水分解させ0.25 mol/リットルの酸化チタンを含むゾルを得た。電気透析を行なう前に、このゾルを蒸発により濃縮させ酸化チタン濃度を2.5 mol/リットル (酸化チタン換算20重量%) とした後に電気透析により残留塩素を取り除き、塩素イオンを約1,200 ppmとした。

次に、硝酸を $\text{NO}_3^-$ イオンとして2,000 ppm、リン酸を $\text{PO}_4^-$ イオンとして1,000 ppmになるように前記ゾルに添加した。上記のように塩素イオン、硝酸イオンおよびリン酸イオンを調整した酸化チタンゾルに溶媒としてメチルアルコールを加え、また水溶性高分子であるポリビニルアルコールを表2の量になるように混合して酸化チタンゾル ( $\text{TiO}_2$  約0.5 mol/リットル) とした。

このゾルを用いて上記と同様に薄膜を作成し、薄膜の物性の評価を行った。その結果を表3に示す。なお、酸化チタン粒子の平均粒径、結



晶型の比率、比表面積は実施例 1、2 と殆ど同じであった。

表 3

## 薄膜の評価

実施例 及び 比較例 番号	成膜温度 (℃)	透明性	光触媒能	密着性 (水抜き)	密着性 (アルコール)	付着性 基盤の目 100 個中の 剥離しない個数	鉛筆硬度
実施例 1	100	◎	◎	◎	○	90	4H
" 2	400	◎	○	◎	◎	"	"
" 3	100	○	◎	◎	○	"	"
" 4	400	○	◎	◎	◎	"	"
" 5	100	◎	◎	◎	○	"	"
" 6	400	◎	○	◎	◎	"	"
" 7	100	○	◎	◎	○	95	"
" 8	400	○	◎	◎	◎	"	5H
" 9	100	◎	◎	◎	○	"	4H
" 10	400	◎	◎	◎	◎	"	5H
" 11	100	◎	◎	◎	○	"	4H
" 12	400	◎	◎	◎	◎	"	5H
" 13	400	◎	◎	◎	◎	100	7H
" 14	400	◎	◎	◎	◎	100	"
比較例 1	100	○	◎	×	×	80	HB
" 2	400	○	○	○	×	85	2H
" 3	100	○	◎	○	×	"	"
" 4	400	○	○	○	×	"	"



### 産業上の利用可能性

本発明の酸化チタンゾルは、塩素イオンの他に、塩素イオン以外の他のブレンステッド塩基から選ばれる少なくとも1種以上を含み、より好ましくは硝酸イオンおよび／または燐酸イオンを含有しており、これを各種の基材に塗布して酸化チタンの薄膜を形成した場合、薄膜は透明にして光触媒作用に優れる。特に酸化チタンがブルーカイト型の場合、光触媒作用が高い。また薄膜は硬度が高く、かつ基材との密着性に優れている。

従って、基材上の薄膜は耐久性があり、この薄膜を例えば照明器具のガラス管や照明器具のカバーなどに使用すれば、光を遮断することなく長期に亘って光触媒作用が維持される。

本発明の酸化チタンゾルは四塩化チタンを原料とする水系で製造することが可能であるので、原料は安価であり、またゾルから容易に薄膜を形成でき、経済的にも有利である。

特に硝酸イオンを含有する酸化チタンゾルから形成される薄膜は、透明性がより高い。また、燐酸イオンは、ソーダガラス基板上への薄膜生成のための焼成時における光触媒能の低下を防止し、光触媒能を高く維持する作用がある。



## 請 求 の 範 囲

1. 塩素イオンおよび塩素イオン以外の他のブレンステッド塩基を含む酸化チタンゾル。
2. 前記ブレンステッド塩基が、硝酸イオン、燐酸イオン、ピロ燐酸イオン、メタ燐酸イオン、ポリ燐酸イオン、酢酸イオンおよび有機酸イオンから選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の酸化チタンゾル。
3. 前記ブレンステッド塩基が硝酸イオンおよび燐酸イオンのいずれか一方または双方を含む請求項1に記載の酸化チタンゾル。
4. 塩素イオンおよび塩素イオン以外のブレンステッド塩基の双方を陰イオンの合計量として50～10,000ppm含む請求項1～3のいずれか1項に記載の酸化チタンゾル。
5. 酸化チタンが平均粒径0.01～0.1 $\mu$ mを有する請求項1～4のいずれか1項に記載の酸化チタンゾル。
6. 平均粒径が0.01～0.1 $\mu$ mで比表面積が20m<sup>2</sup>/g以上のブルーカイト型酸化チタンを主体とする酸化チタン粒子の分散物である請求項1～5のいずれか1項に記載の酸化チタンゾル。
7. 酸化チタン含有量が0.05～10モル/リットルである請求項1～6のいずれか1項に記載の酸化チタンゾル。
8. さらに、水溶性高分子を10～10,000ppm含む請求項1～7のいずれか1項に記載の酸化チタンゾル。
9. さらに、接着剤を含む請求項1～8のいずれか1項に記載の酸化チタンゾル。
10. 接着剤がアルキルシリケートである請求項9に記載の酸化チタンゾル。
11. 酸化チタンゾルの分散媒が水または水と有機溶媒の混合物である請求項1～10のいずれか1項に記載の酸化チタンゾル。



12. 請求項1~11のいずれか1項に記載の酸化チタンゾルを用いて基材表面に形成した酸化チタン薄膜。

13. 基材がセラミックス、金属、ガラス、プラスチック、紙および木材の中から選ばれた少くとも一種である請求項12に記載の酸化チタン薄膜。

14. 基材がセラミックス、金属およびガラスの中から選ばれた少くとも一種の耐熱性物質からなり、かつ酸化チタン薄膜が焼成したものである請求項12に記載の酸化チタン薄膜。

15. 請求項1~11のいずれか1項に記載の酸化チタンゾルを基材表面に塗布した物品。

16. 前記基材が、セラミックス、金属、ガラス、プラスチック、紙および木材から選ばれた少くとも一種からなる請求項15記載の酸化チタンゾルを塗布した物品。

17. プレンステッド酸から選ばれる少くとも一種以上の存在下に四塩化チタンを加水分解することを特徴とする、塩素イオンおよび塩素イオン以外の他のプレステッド塩基の少くとも1種以上を含む酸化チタンゾルの製造法。

18. 前記プレステッド酸が、硝酸、燐酸、ピロ燐酸、メタ燐酸、ポリ燐酸、酢酸および有機酸から選ばれる少くとも1種以上からなることを特徴とする請求項17に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

19. 塩素イオンおよび塩素イオン以外の他のプレステッド酸塩基の双方を陰イオンの合計量として50~10,000ppmに調製することを特徴とする請求項17または18に記載の酸化チタンゾルの製造法。

20. 前記プレステッド塩基が、硝酸イオンおよび燐酸イオンのいずれか一方または双方を含む請求項19に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

21. 請求項17~20のいずれか1項に記載の方法により製造された酸化チタンゾルから酸化チタン粒子を得ることを特徴とする酸化チタ



ン粒子の製造法。

22. ブレンステッド酸から選ばれる少なくとも一種以上の存在下に四塩化チタンを加水分解することを特徴とする、塩素イオンおよび塩素イオン以外の他のブレンステッド塩基を含み、ブルーカイト型酸化チタンを含む酸化チタン粒子が分散した酸化チタンゾルの製造方法。

23. 前記ブレンステッド酸が、硝酸、燐酸、ピロ硫酸、メタ燐酸、酢酸および有機酸から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項22に記載のブルーカイト型酸化チタンゾルの製造方法。

24. 塩素イオン及び塩素イオン以外の他のブレンステッド塩基の双方を、それらの陰イオンの合計量として50～10,000ppmに調製することを特徴とする請求項22または23に記載のブルーカイト型酸化チタンゾルの製造方法。

25. 請求項22～24のいずれか1項に記載の方法により製造されたブルーカイト型酸化チタンゾルからブルーカイト型酸化チタン粒子を得ることを特徴とするブルーカイト型酸化チタン粒子の製造方法。

26. 硝酸イオンおよび燐酸イオンのいずれか一方または双方の存在下に、75℃～水溶液の沸点の温度範囲で四塩化チタンを加水分解することを特徴とする、塩素イオンおよび硝酸イオン、燐酸イオンのいずれか一方または双方を含み、ブルーカイト型酸化チタンを含む酸化チタン粒子が分散した酸化チタンゾルの製造法。

27. 塩素イオンおよび硝酸イオン、燐酸イオンのいずれか一方または双方をそれらの合計量として50～10,000ppmに調製することを特徴とする請求項26に記載のブルーカイト型酸化チタンを主体とする酸化チタン粒子が分散した酸化チタンゾルの製造法。

28. 請求項26または27に記載の方法により製造された酸化チタンゾルからブルーカイト型酸化チタンを含む酸化チタン粒子を得ることを特徴とする酸化チタン粒子の製造法。

29. 還流冷却器を備えた反応槽中で四塩化チタンの加水分解を行な



う請求項 17、20、22～24 および 26～27 のいずれか 1 項に記載の酸化チタンゾルの製造法。



1/1

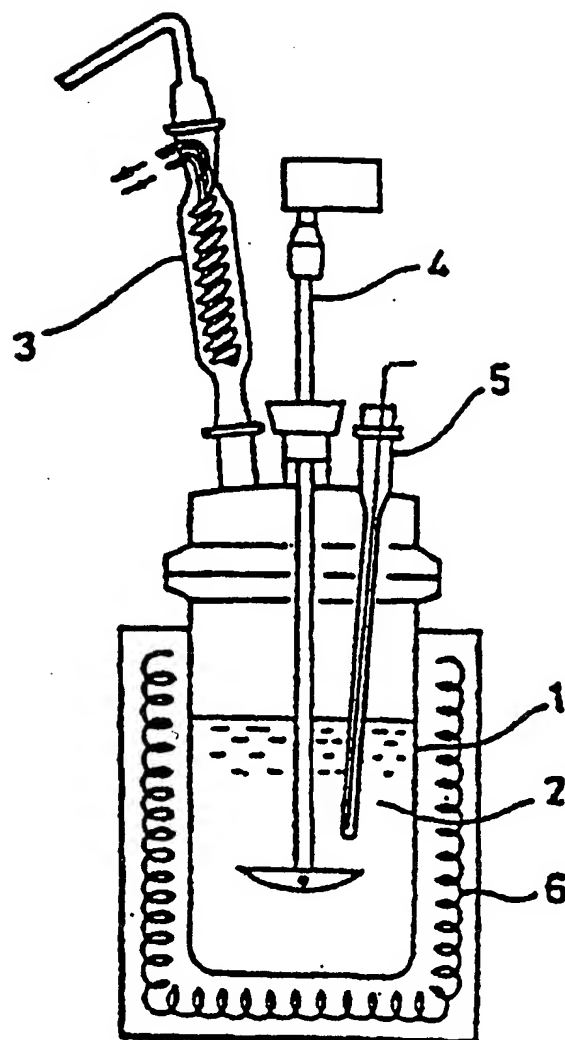


FIG. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02507

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C01G23/053

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C01G23/053, C01G23/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 11-100526, A (TOTO Ltd.), 13 April, 1999 (13. 04. 99), Claims ; Par. Nos. [0016], [0035], [0020] to [0027], [0048], [0049] ; Examples (Family: none)	1-16
X	JP, 07-089722, A (Merck Patent GmbH.), 4 April, 1995 (04. 04. 95), Claims ; Par. Nos. [0010] to [0012] ; Examples & US, 5698205, A & DE, 4329129, E & FR, 2709482, A	1-3, 5, 7, 11
X	JP, 09-278443, A (Showa Denko K.K.), 28 October, 1997 (28. 10. 97), Claims ; Par. Nos. [0007], [0013], [0014] ; Examples (Family: none)	1, 2, 5, 11, 17-19, 21, 29
X	JP, 02-196029, A (Sanyo Shikiso K.K.), 2 August, 1990 (02. 08. 90), Claims ; page 2, lower right column, line 4 to page 4, upper left column, line 3 ; Examples (Family: none)	1, 2, 5, 11, 17-19, 21, 22-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search  
 17 August, 1999 (17. 08. 99)

 Date of mailing of the international search report  
 31 August, 1999 (31. 08. 99)

 Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02507

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 61-283629, A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 13 December, 1986 (13. 12. 86), Claims ; page 2, lower right column, line 11 to page 3, lower right column, line 14 ; Examples (Family: none)	1-2, 4-5, 7-9, 11-13, 17-19, 22-24, 29
A	JP, 02-196029, A (Sanyo Shikiso K.K.), 2 August, 1990 (02. 08. 90), Claims ; page 2, lower right column, line 4 to page 4, upper left column, line 3 ; Examples (Family: none)	20, 26-28
A	JP, 02-014820, A (Fuji Titanium Industry Co., Ltd.), 18 January, 1990 (18. 01. 90), Claims ; Examples (Family: none)	1-29
X	JP, 07-002522, A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 6 January, 1995 (06. 01. 95), Claims ; Par. Nos. [0007] to [0009] ; Examples & EP, 581216, A & DE, 69307208, E & AU, 9342168, A & CA, 2101360, A & TW, 265355, A & ES, 2096152, T3 & CN, 1093060, A & SG, 42893, A	1-5, 7-8, 11-16



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/02507

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>6</sup> C01G23/053

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>6</sup> C01G23/053, C01G23/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP, 11-100526, A (東陶機器株式会社) 13. 4月. 1999 (13. 04. 99) 特許請求の範囲, 【0016】, 【0035】, 【0020】 - 【0027】, 【0048】 - 【0049】, 実施例 (ファミリーなし)	1-16
X	JP, 07-089722, A (メルパテントゲゼルシャフトミットベシュレンクテルハフツング) 4. 4月. 1995 (04. 04. 95) 特許請求の範囲, 【0010】 - 【0012】, 実施例&US, 5698205, A&DE, 4329129, E&FR, 2709482, A	1-3, 5, 7, 11
X	JP, 09-278443, A (昭和電工株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97) 特許請求の範囲, 【0007】, 【0013】, 【0014】, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 11, 17-19, 21, 29

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 08. 99

国際調査報告の発送日

31.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
大工原 大二

4G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 02-196029, A (山陽色素株式会社) 2. 8月. 1990 (02. 08. 90) 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第4行-第4頁左上欄第3行, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 11, 17-19, 21, 22-25
X	JP, 61-283629, A (日本触媒化学工業株式会社) 13. 12月. 1986 (13. 12. 86) 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第11行-第3頁右下欄第14行, 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 4-5, 7-9, 11-13, 17-19, 22-24, 29
A	JP, 02-196029, A (山陽色素株式会社) 2. 8月. 1990 (02. 08. 90) 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第4行-第4頁左上欄第3行, 実施例 (ファミリーなし)	20, 26-28
A	JP, 02-014820, A (富士チタン工業株式会社) 18. 1月. 1990 (18. 01. 90) 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-29
X	JP, 07-002522, A (石原産業株式会社) 6. 1月. 1995 (06. 01. 95) 特許請求の範囲, 【0007】 - 【0009】, 実施例&EP, 581216, A&DE, 69307208, E&AU, 9342168, A&CA, 2101360, A&TW, 265355, A&ES, 2096152, T3&CN, 1093060, A&SG, 42893, A	1-5, 7-8, 11-16